الفصل الثالث

التفاضلات الجزئية : *Partial Derivative*

وهي تشمل ثلاث متغيرات وسيطة هي الضغط والحجم ودرجة الحرارة التي تتغير بصورة عامة اثناء اي عملية فاذا تعرض نظام لتغير صغير في حالته وانتقل من حالة اتزان اولية الى حالة اتزان اخرى قريبة من حالته الاولى فان جميع احداثياته الثلاث ستعاني تغيرا طفيفا .ان المعادلات الثلاث التي تمثل التغير التغير في الضغط والحجم ودرجة الحرارة هي :-

P V T

$$P = f(V, T)$$

$$V = f(T, P)$$

$$T = f(P, V)$$

اذا كان لدينا ثلاث متغيرات ولنقل P,V,T تجمعهم علاقة رياضية او دالة بحيث $f(P,V.T)=$ ٠ يمكن اعتبار اي اثنين من هذه المنغيرات مستقلين وبحسب النظرية الاساسية في حساب التفاضل الجزئي يمكن ان تكتب:

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dv + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT \quad \ldots\ldots\ldots(1)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad \ldots\ldots.(2)$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(3)$$

وبصورة عامة لمتعير

$x=f (y, z)$

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \quad \ldots\ldots..(4)$$

وكذلك اذا كان

$y = f(x, z)$

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(5)$$

بتعويض (٥) في (٤) ينتج :

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz\right] + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz$$

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz$$

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right] dz \ldots\ldots\ldots\ldots..(a)$$

فاذا فرضنا ان :

$$\left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right] dz = 0 \ldots\ldots\ldots(b)$$

لان المتغيرين dz , dx مستقلان لذا يمكن تحديد اي قيمة لهما على انفراد لذا فمن المعادلة (b) نستنتج

$$-\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \qquad as\ dz\ cancelled\ from\ both\ sides$$

$$\therefore\ \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$ تحفظ مهمة

وبالعودة الى المتغيرات الثرموداينميكية تصبح المعادلة الاخيرة:-

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1 \ldots\ldots\ldots\ldots (6-a)$$

ولناخذ مقلوب المعادلة (٦-a) اي تحول المعادلة من T الى P الى V فتصبح المعادلة :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6-b)$$

ان المعادلة (٦) تمثل علاقة دورية للتفاضل الجزئي للمتغيرات الثلاثة ونلاحظ ان كل تفاضل يحتوي على المتغيرات الثلاثة في ترتيب دوري.

الان نعود الى المعادلة (a)

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right] dz$$

حيث الحد الثاني بين القوسين الكبيرين (معادلة (b)) يساوي صفر فتصبح المعادلة :

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx \quad (dx) cancelled\ from\ both\ sides \Rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1$$

$$or\ \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$$

وللمتغيرات الثرموداينميكية :تحفظ مهمة جدا

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 1 \Big/ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7-a)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 1 \Big/ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7-b)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = 1 \Big/ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7-c)$$

معامل التمدد الحجمي β :-

هو مقدار التغير في الحجم لوحدة الحجوم بالنسبة الى التغير في درجة الحرارة بثبوت الضغط.

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots. (8)$$

الانضغاطية الايزوثرمية ومعامل المرونة:

هو مقدار التغير في الحجم لوحدة الحجوم بالنسبة الى مقدار التغير في الضغط بثبوت درجة الحرارة, ومعامل المرونة هو مقلوب الانضغاطية الايزوثيرمية.

$$\kappa_{iso} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots. (9)$$

الاشارة السالبة تدل على تقلص الحجم بزيادة الضغط.

$$\beta = \frac{1}{\kappa_{iso}}$$

والنسبة بين معمل التمدد الحجمي والانضغاطية هي:

$$\frac{\beta}{\kappa} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \dots\dots\dots\dots(10)$$

والعلاقة الاخيرة يمكن استنتاجها من المعادلة (٦-a)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1 \dots\dots\dots\dots (6-a)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{\kappa V} x V\beta = \frac{\beta}{\kappa}$$

متطابقات مهمة باستخدام المعادلات الثلاثية :- باستخدام معادلة الغاز المثالي (تحفظ مهمة جدا)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v = \left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{PV}{R}\right)\right]_v = \frac{\partial P}{\partial P}\frac{V}{R} = \frac{V}{R} \dots\dots\dots\dots\dots\dots (a)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{V}\right)\right]_v = \frac{\partial T}{\partial T}\frac{R}{V} = \frac{R}{V} \dots\dots\dots\dots\dots\dots (b)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{RT}{V}\right)\right]_T = -\frac{RT}{V^2} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (c)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{P}\right)\right]_P = \frac{R}{P} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots. (d)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{RT}{P}\right)\right]_T = -\frac{RT}{P^2} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots. (e)$$

س ١/ برهن ان : $dp = \frac{\beta}{\kappa} dT - \frac{1}{\kappa V} dV$

الجواب:

$$P = f(V,T) \quad \Rightarrow dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dv + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT$$

$$dp = -\frac{1}{\kappa V}dV + \frac{\beta}{\kappa}dT = \frac{\beta}{\kappa}dT - \frac{1}{\kappa V}dV$$

س ٢/ برهن ان : $\frac{dV}{V} = \beta dT - \kappa dP$

الجواب :

$$V = f\,(P,T)$$

$$dV = (\frac{\partial V}{\partial P})_T dP + (\frac{\partial V}{\partial T})_P dT = -\kappa V dP + \beta V dT$$

$$\frac{dV}{V} = \beta dT - \kappa dP$$

س٣/ باستخدام المعادلات الثلاثية برهن ان : $\beta V = (\frac{\partial V}{\partial T})_P$

الجواب : المعادلات الثلاثية هي

$$(\frac{\partial V}{\partial P})_T(\frac{\partial P}{\partial T})_V(\frac{\partial T}{\partial V})_P = -1$$

$$(\frac{\partial T}{\partial V})_P = \frac{-1}{(\frac{\partial V}{\partial P})_T(\frac{\partial P}{\partial T})_V} \Rightarrow (\frac{\partial V}{\partial T})_P = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\beta}{\mathrm{K}} * -\mathrm{K}V = \beta V$$

س٤/ باستخدام المعادلات الثلاثية اثبت ان :- $(\frac{\partial P}{\partial T})_V = \frac{\beta}{\mathrm{K}}$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{-1}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} = \frac{-1}{-\mathrm{K}V.\frac{1}{\beta V}} = \frac{\beta}{\mathrm{K}}$$

س ٥ / اذا كانت معادلة الحالة للغاز المثالي هي $PV=nRT$ برهن للعملية الايزوباريكية (ثبوت الضغط) $\beta = \frac{١}{T}$ وللعملية الايزوثرمية فان $K = \frac{١}{P}$.

الجواب :

$$PV = nRT \;\; \Rightarrow PdV + VdP = RdT \;\; but \;\; P = constant \; dP = 0$$

$$PdV = RdT \;\Rightarrow\; (\frac{\partial V}{\partial T})_P = \frac{R}{T}$$

$$PV = RT, \;\; \frac{R}{P} = \frac{V}{T} \;\;\Rightarrow\; (\frac{\partial V}{\partial T})_P = \frac{V}{T} \;\;\Rightarrow\; \frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial T})_P = \frac{1}{T} = \beta$$

وللعملية الايزوثرمية :

$$Pv = RT \;\Rightarrow Pdv + vdP = RdT \;\; ,but \; T = constant \;\; then \; dT = 0$$

$$\mathrm{Pdv + vdP = 0\,, then\;\; Pdv = -vdP\;\;, implies\; to} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = \frac{-v}{P}\,, \qquad \mathrm{then} -\frac{1}{v}(\frac{\partial v}{\partial P})_T = \frac{1}{P} = \mathrm{K}$$

س٦/ اذا كانت معادلة كلاوسيوس للغاز الحقيقي تحت ضغط ثابت تعطى بالعلاقة :- $P(v-b)=RT$ اثبت ان:-
$\beta=\frac{1/T}{1+\frac{bP}{RT}}$

الجواب:- $(v-b)=RT \Rightarrow Pv-Pb=RT \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$

$$P\partial v+v\partial p-b\partial p=R\partial T, \quad but\ P=constant \quad \partial P=0$$

$$P\partial v=R\partial T \Rightarrow \frac{\partial V}{\partial T}=\frac{R}{P}\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$

$$\beta=\frac{1}{v}(\frac{\partial V}{\partial T})_P \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots..(3)$$

نعوض معادلة (٢) في معادلة (٣) ينتج:

$$\beta=\frac{1}{V}\cdot\frac{R}{P}=\frac{R}{PV}\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots.(4)$$

ومن معادلة (١) نعوضها في (٤) $\beta=\frac{R}{RT+Pb}$

وبالقسمة على (RT) $\beta=\frac{\frac{R}{RT}}{\frac{RT}{RT}+\frac{Pb}{RT}}$

نحصل على : $\beta=\frac{1/T}{1+\frac{Pb}{RT}}$

س٧/ لمعادلة كلاسيوس عند ثبوت درجة الحرارة (T) برهن ان : $K=\frac{1/P}{1+\frac{Pb}{RT}}$

$$P(v-b)=RT \Rightarrow Pv-Pb=RT \Rightarrow Pdv-vdP-bdP=RdT \quad but\ T=const. \Rightarrow dT=0$$

وينتج منها :

$$(\frac{\partial V}{\partial P})_T=\frac{b-v}{P}$$

$$but\ \ K=-\frac{1}{v}(\frac{\partial v}{\partial P})_T$$

وعند تعويضها في المعادلة السابقة نحصل على :-

$$K=-\frac{1}{v}\left(\frac{b-v}{P}\right)=\frac{1}{v}\left(\frac{v-b}{P}\right)\ but\ P(v-b)=RT \Rightarrow v-b=\frac{RT}{P}$$

$$\text{but } K=\frac{1}{v}\frac{RT/P}{P} \Rightarrow Pv=RT+Pb, \text{then } K=\frac{RT/P}{RT+Pb}=\frac{1/P}{\frac{(RT+Pb)}{RT}}=\frac{1/P}{1+\frac{Pb}{RT}}$$

س٨/ اثبت ان :- عند ثبوت الحجم $\frac{\beta}{K}=\frac{P_f-P_i}{T_f-T_i}$

الجواب: بما ان $P=f(V,T)$

$$dP=(\frac{\partial P}{\partial V})_T dV+(\frac{\partial P}{\partial T})_V dT=\frac{\beta}{K}dT-\frac{1}{KV}dV, \text{but } dV=0$$

$$dP=\frac{\beta}{K}dT \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

واذا جعلنا درجة الحرارة تتغير تغيرا محددا من Ti الى Tf عند ثبوت الحجم فسيتغير الضغط من Pi الى Pf وبتكامل المعادلة (١) نحصل على :

$$\int_{P_i}^{P_f} dP=\int_{T_i}^{T_f}\frac{\beta}{K}dT \Rightarrow P_f-P_i=\frac{\beta}{K}(T_f-T_i) \Rightarrow \frac{\beta}{K}=\frac{P_f-P_i}{T_f-T_i}$$

س ٩/ حفظت كتلة من الزئبق ضغطها يساوي الضغط الجوي القياسي عند درجة حرارة $0°C$. ماهي قيمة الضغط النهائي اذا رفعت درجة الحرارة الى $10°C$ مع ثبوت الحجم . علما ان $\beta=18.1x10^{-5}K^{-1}$ و $K=3.82x10^{-11}Pa^{-1}$

الجواب : بتطبيق المعادلة $P_f-P_i=\frac{\beta}{K}(T_f-T_i)$

$$P_f-P_i=\frac{18.1x10^{-5}K^{-1}}{3.82x10^{-11}Pa^{-1}}(283-273)K, \qquad then\ P_f=473x10^5P_a+1x10^5P_a=474x10^5P_a$$

س١٠/ اذا كان V دالة في T,P في نظام PVT اثبت ان : $\ln\frac{V_f}{V_i}=\beta(T_f-T_i)-K(P_f-P_f)$

الجواب :

$$V=f(P,T) \Rightarrow dV=(\frac{\partial V}{\partial P})_T dP+(\frac{\partial V}{\partial T})_P dT$$

ولكن $\beta=\frac{1}{v}(\frac{\partial V}{\partial T})_P$ وكذلك $K=-\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial P})_T$ لذلك سنحصل على:

$$dV=\beta VdT-KVdP \Rightarrow \frac{dV}{V}=\beta dT-KdP$$

وباخذ التكامل لطرفي المعادلة نحصل على :

$$\int_{V_i}^{V_f}\frac{dV}{V}=\int_{T_i}^{T_f}\beta\, dT-\int_{P_i}^{P_f}K\, dP$$

اذن :

$$\ln\frac{V_f}{V_i}=\beta(T_f-T_i)-K(P_f-P_i)$$

س١١/ تتغير حالة الماء من درجة حرارة $293K$ وضغط $100KPa$ الى درجة حرارة $303K$ وضغط $100MPa$ اوجد النسبة المئوية للتغير في الحجم النوعي للماء علما ان :- $\beta = 256x10^{-6}K^{-1}, \quad K = 392x10^{-12}Pa^{-1}$

الجواب / $\Delta T = T_2 - T_1 = 303 - 293 = 10K$

$$\Delta P = 100000000P_a - 100000P_a = 99900000P_a = 99.9MP_a$$

$$\ln\frac{V_f}{V_i} = \beta(T_f - T_i) - K(P_f - P_i) = 256 * 10^{-6}K^{-1} * 10K - 392 * 10^{-12}\ P_a^{-1} * 99900000P_a$$

$$= -0.0366 \Rightarrow \frac{v_f}{v_i} = 0.964 = 96.4\%$$

س١٢/ دورق زجاجي حجمه $200cm^3$ مملوء تماما بالزئبق عند درجة حرارة $20°C$ مامقدار الزئبق الذي سينسكب عندما ترتفع درجة الحرارة للنظام الى $100°C$ علما ان : $\beta_{glass} = 1.2x10^{-5}K^{-1}$ وللزئبق $\beta_{Hg} = 18.1x10^{-5}K^{-1}$.

الجواب : نجد الزيادة في حجم الدورق الزجاجي اولا:

$$\beta = \frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial T})_P = \frac{1}{V}\frac{\Delta V}{\Delta T} \Rightarrow \Delta V_{glass} = \beta V_{glass}(T_2 - T_1) = 1.2x10^{-5}K^{-1}x200cm^3(373 - 293)K$$
$$= 0.192cm^3$$

والزيادة في حجم الزئبق :

$$\Delta V_{Hg} = \beta_{Hg}V_{Hg}(T_2 - T_1) = 18.1x10^{-5}x200x(373 - 293) = 2.941cm^3$$

بما ان الزئبق سيتمدد اكثر من الدورق الزجاجي اذن سينسكب قسما منه ويمثل الفرق بين الحجمين:

$$\Delta V_{Hg} = 2.941 - 0.192 = 2.749cm^3$$

س١٣/ عند درجة حرارة $-20°C$ والضغط $740mmHg$ يكون حجم غاز معين يساوي لتر واحد . عند اي درجة حرارة سيليزية يشغل هذا الغاز حجم يساوي ١,٥ لتر اذا ارتفع الضغط الى $800mmHg$.

الجواب/ من معادلة الغاز المثالي $PV = nRT \Rightarrow \frac{PV}{T} = nR\ then\ \frac{P_1V_1}{T_1} = nR\ also\ \frac{P_2V_2}{T_2} = nR$

$$\therefore \frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \Rightarrow T_2 = \frac{P_2V_2T_1}{P_1V_1} = \frac{800x1.5x(-20)}{740x1} = -32.43°C$$

س١٤/ قطعة معدنية معامل تمددها الحجمي هو $\beta = 5x10^{-5}deg^{-1}$ ومعامل انضغاطها $K = 1.2\ x\ 10^{-6}atm^{-1}$ تحت ضغط جو واحد ودرجة حرارة $20°C$.حفظت هذه القطعة داخل غلاف سميك غير قابل للتمدد ولايسمح للقطعة المعدنية للتمدد :

أ-احسب الضغط النهائي اذا ارتفعت درجة الحرارة الى ٣٢ درجة سيليزية.

ب-اذا كان الغلاف الخارجي يتحمل اكبر ضغط مقداره ١٢٠٠ جو احسب اعلى درجة حرارة يمكن بها تسخين القطعة المعدنية.

الجواب/ أ- $\frac{\beta}{K} = \frac{P_f - P_i}{T_f - T_i} \Rightarrow P_f = \frac{\beta}{K}(T_f - T_i) + P_i = \frac{5x10^{-5}}{1.2x10^{-6}}x(32 - 20) + 1atm = 501\ atm$

ب- $\frac{\beta}{K} = \frac{P_f - P_i}{T_f - T_i} \Rightarrow T_f = \frac{K}{\beta}(P_f - P_i) + T_i = \frac{1.2x10^{-6}}{5x10^{-5}}x(1199)atm + 20 = 28.776°C$